

PCT/EP 03/14193  
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

EP03/14193



10/539613

RECEIVED	
27 FEB 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 60 028.7  
**Anmeldetag:** 19. Dezember 2002  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen  
aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen  
**IPC:** B 01 D, B 01 J, C 10 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. September 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Stampschm

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass man kupferhaltige Katalysatoren bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.
- 10 2. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen von 0 bis 50°C und einem Druck von 0,8 bis 1,5 bar arbeitet.
- 15 3. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kupferhaltigen Katalysatoren 30 bis 99,8 Gew.-% Kupferoxid und 0,2 bis 70 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe  
20 sind, enthalten.
- 25 4. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kupferhaltigen Katalysatoren aus 30 bis 99,8 Gew.-% Kupferoxid und 0,2 bis 70 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe  
sind, bestehen.
- 30 5. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4 zur Erzeugung von schwefelfreien kohlenwasserstoffhaltigen Gasen zur Herstellung von Wasserstoff.
- 35 6. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4 zur Erzeugung von schwefelfreien kohlenwasserstoffhaltigen Gasen zur Herstellung von Wasserstoff zum Betrieb einer Brennstoffzelle.
- 40 7. Kupferhaltige Katalysatoren, die 30 bis 99,8 Gew.-% Kupferoxid und 0,2 bis 70 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, enthalten.

45



## 2

8. Kupferhaltige Katalysatoren, die aus 30 bis 99,8 Gew.-% Kupferoxid und 0,2 bis 70 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, bestehen.

5

9. Kupferhaltige Katalysatoren nach einem der Ansprüche 7 oder 8 für die Anwendung in einem Brennstoffzellensystem.

10. Verwendung der kupferhaltigen Katalysatoren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen.

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen an kupferhaltigen Katalysatoren.

10

Kohlenwasserstoffhaltige Gase - wie z.B. Erdgas - enthalten in der Regel Schwefelverbindungen oder müssen aus Sicherheitsgründen mit übelriechenden Schwefelverbindungen versetzt werden. Großtechnisch wird Erdgas z.B. hydrierend entschwefelt. Dies ist

15 jedoch nicht für jede Anwendung möglich.

Aus der EP-A-1 121 922 ist die adsorptive Entfernung von schwefelhaltigen, organischen Komponenten wie Sulfiden, Mercaptanen und Thiophenen aus Erdgas mit Hilfe silber-dotierter Zeolithe bei

20 Raumtemperatur bekannt. Nachteilig ist der hohe Silbergehalt.

Aus BWK 54 (2002) Nr. 9 Seiten 62 bis 68 ist bekannt, dass bislang eine einfache Lösung für die Entfernung sämtlicher Schwefelkomponenten aus Erdgas, die für die Anwendung im Brennstoffzellenbereich störend sind, fehlt.

25

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuhelpfen und insbesondere den Einsatz von mit Schwefelverbindungen verunreinigten kohlenwasserstoffhaltigen Gasen für Brennstoffzellen zu ermöglichen.

30

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man kupferhaltige Katalysatoren bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.

35

Das Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

40 Das durch Schwefelverbindungen verunreinigte kohlenwasserstoffhaltige Gas kann bei einer Temperatur von (-50) bis + 150°C, bevorzugt (-20) bis 80°C, besonders bevorzugt 0 bis 50°C, insbesondere 15 bis 40°C, ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur und einem Druck von 0,1 bis 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 5 bar,

45 besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 bar, insbesondere bei Normaldruck

## 2

über einen erfindungsmäßigen kupferhaltigen Katalysator geleitet werden.

Als mit Schwefelverbindungen verunreinigte kohlenwasserstoffhaltige Gase eignen sich beispielsweise Erdgas, Stadtgas und Flüssiggas (LPG), bevorzugt Erdgas und Stadtgas, besonders bevorzugt Erdgas.

Die verunreinigenden Schwefelverbindungen sind in der Regel COS, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> sowie Mercaptane und Disulfide und aus sicherheitstechnischen Gründen kommerziell zugesetzte übelriechende Schwefelverbindungen wie Tetrahydrothiophen, Ethylmercaptan, n-Butylmercaptan, t-Butylmercaptan oder deren Gemische.

Als kupferhaltige Katalysatoren eignen sich solche Katalysatoren, die 30 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-% Kupferoxid und 0,2 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, wie Zink, Scandium, Yttrium, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Cobalt, Nickel, Bor, Aluminium, Gallium, Silicium, Germanium und Zinn, bevorzugt Zink, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Molybdän, Eisen, Cobalt, Nickel, Aluminium und Silicium, besonders bevorzugt Zink, Lanthan, Titan, Zirkon, Nickel, Aluminium und Silicium enthalten, bevorzugt daraus bestehen. Das Kupfer kann in diesen "kupferhaltigen Katalysatoren" in jeder Oxidationsstufe, z.B. in der Oxidationsstufe +1 oder +2 oder elementar (Oxidationsstufe = 0) oder deren Gemische, bevorzugt in der Oxidationsstufe +2 oder elementar oder deren Gemische, besonders bevorzugt in der Oxidationsstufe +2, eingesetzt werden.

Die kupferhaltigen Katalysatoren können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise durch Fällung, Tränkung, Mischen, Sintern, Sprühen, Sprühtrocknen, Ionenaustausch oder stromlose Abscheidung, bevorzugt durch Fällung, Tränkung, Mischen, Sintern oder Sprühtrocknen, besonders bevorzugt durch Fällung oder Tränkung, insbesondere durch Fällung.

Die durch Fällung in der Regel erhaltenen Pulver kupferhaltiger Katalysatoren können nach der Fällung und die durch Tränkung hergestellten kupferhaltiger Katalysatoren können vor oder nach der Tränkung, ggf. mit Porenbildnern, wie Cellulose, Glycerin, Harnstoff, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Melamin, Kohlefasern oder deren Gemische, versetzt und mit üblichen Hilfsmitteln, wie Bindemitteln, beispielsweise Ameisensäure, Polyvinylpyrolidon

## 3

(PVP), Polykieselsäure oder deren Gemische und ggf. Schmiermitteln wie Graphit, Stearinsäure, Molybdänsulfid oder deren Gemische tablettiert, verstanzt oder in jede beliebige Form gebracht und ggf. anschließend zu Splitt verarbeitet werden.

5

Das Kupfer in den kupferhaltigen Katalysatoren kann vor oder nach der Formgebung bei Temperaturen von 150 bis 250°C, beispielsweise in Gegenwart von Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Distickstoffmonoxid oder deren Gemische, oder allgemein in reduzierender Gasatmosphäre teilweise oder vollständig zu metallischem Kupfer reduziert werden.

Im Zusammenhang mit einem Brennstoffzellensystem kann das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel vorgeschaltet werden, d.h. das nach der erfindungsgemäßen Reinigung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases, dieses zur Gewinnung von Wasserstoff verwendet werden kann, das die Brennstoffzelle speist. Dabei eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel für alle bekannten Typen von Brennstoffzellen wie PEM-Brennstoffzellen, DMFC-Brennstoffzellen (Schmelzcarbonat) und Hochtemperaturbrennstoffzellen (GOFK).

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle ist es vorteilhaft, den verbrauchten Katalysator nicht direkt im System zu regenerieren, sondern auszutauschen und nach dem Ausbau zu gesondert regenerieren. Dies gilt insbesondere für Brennstoffzellen mit geringer Leistung.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Anwendung im stationären Bereich, beispielsweise bei Brennstoffzellensysteme für die simultane Erzeugung von Strom und Wärme (wie Blockheizkraftwerke), bevorzugt bei der Hausenergieversorgung und mobilen Bereich, beispielsweise bei Kraftfahrzeugen als Hilfsaggregate bei Lastkraftwagen, Eisenbahnen und Personenwagen, bevorzugt bei Personenwagen und Lastkraftwagen, besonders bevorzugt Personenwagen.

40

45

## Beispiele

## Herstellung von Katalysatoren

## 5 Beispiel 1

Herstellung eines Cu-Zn-Al-Katalysators der Zusammensetzung 52,5 Gew.-% CuO; 30 Gew.-% ZnO und 17,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 420 g Kupfer-  
10 (II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 240 g Zinkoxid und einer salpetersauren Lösung von 140 g Aluminiumnitrat-nonahydrat wurde mit einer Lösung von 474 g Natriumcarbonat in 2 Liter demineralisiertem Wasser in eine auf 50°C gehaltene Wasservorlage bei einem pH-Wert von ca. 6 gefällt und 3 h nachgerührt. Die Fäll-  
15 lung wurde abgetrennt, mit Wasser Natrium- und Nitrationen ausgewaschen, bei 120°C getrocknet und 1 h bei 400°C calzinieren. Man erhielt 272 g des Mischoxides, das unter Zusatz von 1 Gew.-% Grafit zu Tabletten mit 20 mm verdichtet, mechanisch durch ein Sieb < 1,6 mm gedrückt, erneut mit 2 Gew.-% Grafit versetzt und  
20 zu Tabletten der Dimension 5 x 3 mm (Durchmesser x Höhe) verpresst wurde.

Die Seitendruckfestigkeit der Tabletten betrug 66 N.

## 25 Beispiel 2

Herstellung eines Cu-Zn-Al-Katalysators der Zusammensetzung 40 Gew.-% CuO; 40 Gew.-% ZnO und 20 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Analog Beispiel 1 wurde eine Mischung aus einer salpetersauren  
30 Lösung von 120 g Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 120 g Zinkoxid und 60g dispergiertem Aluminiumoxid (Pural® SFC der Firma SASOL) mit einer Lösung von 474 g Natriumcarbonat in 2 Liter demineralisiertem Wasser bei einem pH-Wert von ca. 6,5 gefällt und aufgearbeitet. Die Calzinierung erfolgte 2 h bei  
35 300°C. Man erhielt 235 g des Mischoxides, das analog Beispiel 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 71 N verarbeitet wurde.

## Beispiel 3

- 40 Herstellung eines Cu-Zn-Zr-Katalysators der Zusammensetzung 73,9 Gew.-% CuO; 21,1 Gew.-% ZnO und 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>

- Analog Beispiel 1 wurde eine Mischung aus einer salpetersauren  
Lösung von 370 g Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung von  
45 105,5 g Zinkoxid und einer salpetersauren Lösung von 25 g Zirkoncarbonat mit einer Lösung von 474 g Natriumcarbonat in 2 Liter demineralisiertem Wasser bei einer Fälltemperatur von 70°C und

## 5

einem pH-Wert von ca. 6,5 gefällt und aufgearbeitet. Die Calzinierung erfolgte 4 h bei 300°C. Man erhielt 540 g des Mischoxides, das analog Beispiel 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 66 N verarbeitet wurde.

5

## Beispiel 4

Herstellung eines Cu-Zn-Al-Zr-Katalysators der Zusammensetzung 50 Gew.-% CuO; 30 Gew.-% ZnO und 17,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2,5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>

10

Analog Beispiel 1 wurde eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 150 g Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 90 g Zinkoxid, einer salpetersauren Lösung von 386,3 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat und einer salpetersauren Lösung von 7,5 g Zirconcarbonat, die mit Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von ca.

2,5 eingestellt wurde, mit einer Mischung aus 2 molarer Natronlauge und 0,3 molarer Natriumcarbonatlösung bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von ca. 8 gefällt, 2 h auf 50°C gehalten und aufgearbeitet. Die Calzinierung erfolgte 4 h bei 600°C. Man erhielt 300 g des Mischoxides, das analog Beispiel 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 101 N verarbeitet wurde.

## Beispiel 5

Herstellung eines Cu-Zn-Al-Zr-Katalysators der Zusammensetzung 60 Gew.-% CuO; 20 Gew.-% ZnO, 17,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2,5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>

Dieser Katalysator wurde analog Beispiel 4 hergestellt. Die Druckfestigkeit der Tabletten betrug 100 N.

30

## Beispiel 6

Herstellung eines Cu-Zn-Al-Katalysators der Zusammensetzung 67 Gew.-% CuO, 26,4 Gew.-% ZnO und 6,6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Eine Lösung von 320 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6 H<sub>2</sub>O und 336,4 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O in 600 ml Wasser und 2000 ml einer 20 gew.-%ige Sodalösung wurden so zusammengeführt, daß die Fällung unter Rühren bei einer Temperatur von 50°C und einem pH-Wert von 6,7 bis 6,9 erfolgte, 30 Minuten nachgerührt, filtriert, anschließend Natrium- und Nitratfrei gewaschen, 12 h bei 120°C getrocknet und 2 h bei 350°C kalziniert.

Das zuvor erhaltene kalzinierte ZnAl-Mischoxid wurde in einer salpetersauren Lösung von Kupfernitrat und Zinknitrat so gelöst, dass man ein Gesamt-Atomverhältnis von Cu:Zn:Al = 65:25:10 erhielt und mit 2000 ml einer 20 gew.-%ige Sodalösung analog der oben beschriebenen Fällprozedur bei 70°C und einem pH-Wert von ca. 6,8 vereinigt, 60 Minuten nachgerührt, filtriert, anschließend



## 6

Natrium- und Nitratfrei gewaschen, 16 h bei 120°C getrocknet und 4 h bei 300°C kalziniert.

Man erhielt 320 g des Mischoxides, das analog Beispiel 1 zu  
5 Tabletten mit einer Druckfestigkeit von 80 N verarbeitet wurde.  
Die BET-Oberfläche betrug 85 m<sup>2</sup>/g und das Porenvolumen betrug  
0,29 ml/g (Hg-Porosimetrie).

## Beispiel 7

10 Herstellung eines Katalysators der Zusammensetzung 65 Gew.-% CuO;  
20 Gew.-% ZnO; 6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 3 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 2 mit einer salpetersau-  
ren Lösung von 215 g CuO, 66 g ZnO, 145 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O, 20 g ZrO<sub>2</sub>  
15 und 10 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jedoch wurde bei einer Temperatur von 70°C ge-  
fällt. Man erhielt 330 g des Mischoxides, das analog Beispiel 1  
zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 80 N verarbeitet  
wurde. Die BET-Oberfläche betrug 109 m<sup>2</sup>/g.

## 20 Beispiel 8

Herstellung eines Katalysators der Zusammensetzung 60 Gew.-% CuO;  
20 Gew.-% ZnO; 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 5 Gew.-% MgO

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 2 mit einer salpetersau-  
ren Lösung von 231 g CuO, 77 g ZnO, 290 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O, 19,2 g  
25 ZrO<sub>2</sub> und 19,5 g MgO, jedoch wurde bei einer Temperatur von 70°C  
gefällt. Man erhielt 350 g des Mischoxides, das analog Beispiel 1  
zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 90 N verarbeitet  
wurde. Die BET-Oberfläche betrug 96 m<sup>2</sup>/g.

30

## Beispiel 9

Herstellung eines Katalysators der Zusammensetzung  
60 Gew.-% CuO; 20 Gew.-% ZnO; 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und  
5 Gew.-% NiO

35

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 2 mit einer salpetersau-  
ren Lösung von 264 g CuO, 88 g ZnO, 323 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O, 22 g ZrO<sub>2</sub>  
und 22 g NiO, jedoch wurde bei einer Temperatur von 70°C gefällt.  
Man erhielt 400 g des Mischoxides, das analog Beispiel 1 zu  
40 Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 80 N verarbeitet  
wurde. Die BET-Oberfläche betrug 114 m<sup>2</sup>/g.

## Beispiel 10

Herstellung eines Katalysators der Zusammensetzung  
45 60 Gew.-% CuO; 20 Gew.-% ZnO; 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und  
5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>

## 7

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 2 mit einer salpetersauren Lösung von 200 g CuO, 66 g ZnO, 241 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , 16,5 g  $\text{ZrO}_2$  und 16,5 g  $\text{SiO}_2$  (kolloidal; Ludox™; 50 Gew.-% in Wasser), jedoch wurde bei einer Temperatur von 70°C gefällt. Man erhielt 5 300 g des Mischoxides, das analog Beispiel 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 90 N verarbeitet wurde. Die BET-Oberfläche betrug 125 m<sup>2</sup>/g.

## Beispiel 11

- 10 Herstellung eines Tränkkatalysators der Zusammensetzung:  
14,6 Gew.-% CuO, 7,4 Gew.-% ZnO und 78 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

1,77 kg Aluminiumoxid-Stränge mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Wasseraufnahme von 0,557 ml/g wurden aus überstehender 15 wässriger Lösung aus 343 g Kupfernitratl/Liter und 156 g Zinknitratl/Liter getränkt, bei 120°C getrocknet und 3 h bei 520°C calziniert. Der Tränkvorgang inklusive Trocknung und Calzinierung wurde wiederholt.

- 20 Man erhielt 2100 g des Tränkkatalystors mit einem Litergewicht von 844 g/Liter, einer Wasseraufnahme von 0,44 ml/g und einer Schnitthärte von 266 N.

## Beispiel 12

- 25 Herstellung eines Tränkkatalysators der Zusammensetzung:  
71,15 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 18 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ , 7,5 Gew.-% CuO und  
3,35 Gew.-% BaO

294 g Aluminiumoxid-Stänge in Form von 3 mm Triloben wurden vor- 30 gelegt, mit 89 g Ammoniumheptamolybdat in 224 ml Wasser (81 gew.-%ig) getränkt, bei 120°C getrocknet und anschließend bei 370°C 75 Minuten und 400°C 135 Minuten calziniert.

Danach wurde mit 155 ml einer 19 gew.-%igen Kupfernitratlösung 35 getränkt und anschließend wie zuvor getrocknet und calziniert.

Zuletzt wurde mit 260 ml einer 230 g enthaltenden Bariumnitratlösung getränkt und anschließend erneut wie zuvor getrocknet und calziniert.

40

Man erhielt 405 g des Tränkkatalystors mit einem Rüttelgewicht von 750 g/Liter, einer Wasseraufnahme von 0,5 ml/g und einer Schneidhärte von 9,5 N.

45

## 8

## Anwendungsbeispiele der Katalysatoren

Ein beheizbarer Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 10 mm wurde jeweils mit 10 g einer der zuvor beschriebenen Katalysatoren in  
5 Splittform (1 bis 2 mm) befüllt und im geraden Durchgang betrieben. Das Austrittsgas wurde einem Gaschromatographen zugeführt. Für den Nachweis von organische Kohlenstoffverbindungen durch einen Flamm-Ionisations-Detektor und zur selektiven Schwefel-Detektion durch einen Flamm-Photometrischen-Detektor.

10

Nach Beendigung des Versuchs, d.h. nach Durchbruch der Schwefelkomponente, wurde der Katalysator ausgebaut und mittels Standard-Verfahren (z.B. nach Ehrenberger; "Quantitative Organische Elementaranalyse", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, Seite  
15 242 ff.) der Gehalt an Schwefel bestimmt.

## Anwendungsbeispiel 1

Die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 15 wurden einem Methanstrom  
20 ausgesetzt, der 1.000 ppm COS enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 1000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an COS 1 ppm überschritt.

25 In Tabelle A sind die Ergebnisse des Schwefelgehaltes der daraufhin ausgebauten Katalysatoren zusammengefaßt.

## Anwendungsbeispiel 2

30 Die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 15 wurden einem Methanstrom ausgesetzt, der 1000 ppm H<sub>2</sub>S enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 1000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an H<sub>2</sub>S 1 ppm überschritt.

35

In Tabelle A sind die Ergebnisse des Schwefelgehaltes der daraufhin ausgebauten Katalysatoren zusammengefaßt.

## Anwendungsbeispiel 3

40

Die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 15 wurden einem Methanstrom ausgesetzt, der 500 ppm H<sub>2</sub>S und 500 ppm COS enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 1000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde  
45 abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an H<sub>2</sub>S und COS zusammen 1 ppm überschritt.

In Tabelle A sind die Ergebnisse des Schwefelgehaltes der daraufhin ausgebaute Katalysatoren zusammengefaßt.

#### Anwendungsbeispiel 4

5

Die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 15 wurden einem Gasstrom, besteht aus 60 Vol.-% Methan und 40 % Propan, ausgesetzt, der 500 ppm H<sub>2</sub>S und 500 ppm COS und zusätzlich 2.000 ppm Toluol enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 1000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an H<sub>2</sub>S und COS zusammen 1 ppm überschritt.

In Tabelle A sind die Ergebnisse des Schwefelgehaltes der daraufhin ausgebaute Katalysatoren zusammengefaßt.

Aus Tabelle A geht hervor, dass COS und H<sub>2</sub>S unabhängig von der Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe weiterhin vollständig am Katalysator adsorbiert wurde. Eine Adsorption der höheren Kohlenwasserstoffe (wie Toluol) am Katalysator wurde nicht beobachtet.

Tabelle A

Katalysator	Schwefelgehalt [Gew.-%]			
	Anwendungsbeispiel 1	Anwendungsbeispiel 2	Anwendungsbeispiel 3	Anwendungsbeispiel 4
Beispiel 1	8,8	8,6	8,8	8,9
Beispiel 2	7,0	6,7	6,8	6,9
Beispiel 3	12,3	12,0	12,1	12,0
Beispiel 4	8,5	8,0	8,1	8,0
Beispiel 5	9,5	9,2	9,4	9,4
Beispiel 6	11,2	11,0	11,0	10,9
Beispiel 7	11,2	11,0	11,2	11,2
Beispiel 8	10,5	10,2	10,5	10,4
Beispiel 9	10,4	10,1	10,2	10,3
Beispiel 10	10,9	10,2	10,1	10,0
Beispiel 11	2,5	2,1	2,3	2,25
Beispiel 12	1,1	1,0	0,9	0,9

#### Anwendungsbeispiel 5

Vor Versuchsbeginn wurde der Katalysator bei einer Temperaturen von ca. 200°C und einem Gasstrom von ca. 1 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff reduziert.

## 10

Die so reduzierten Katalysatoren der Beispiele 1 bis 15 wurden einem Methanstrom ausgesetzt, der 15 Vol.-ppm Tetrahydrothiophen (THT) enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 1000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an THT 1 ppm überschritt.

In Tabelle B sind die Ergebnisse der Adsorptionskapazität des Katalysators für THT bis zum Abbruch zusammengefaßt.

10

## Anwendungsbeispiel 6

Die Versuche wurden analog Anwendungsbeispiel 5 durchgeführt, jedoch wurden die Katalysatoren vor Versuchsbeginn nicht reduziert.

15

In Tabelle B sind die Ergebnisse der Adsorptionskapazität des Katalysators für THT bis zum Abbruch zusammengefaßt.

Aus Tabelle B geht hervor, dass die Adsorption geringer als in Anwendungsbeispiel 5 war, in dem die Katalysatoren in reduzierter Form eingesetzt wurden.

## Anwendungsbeispiel 7

25

Zur Untersuchung einer optimierten Adsorberpatrone wird wie folgt vorgegangen: Statt Methan wird Erdgas eingesetzt. Dieses besitzt im Wesentlichen die nachfolgend genannte Zusammensetzung: 84 Vol.-% Methan, 3,5 Vol.-% Ethan, 0,6 Vol.-% Propan, 9,3 Vol.-% Stickstoff, 1,6 Vol.-% Kohlendioxid und in Summe ca. 3.500 ppm höherer Kohlenwasserstoffe (C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>).

30

Dem Erdgas werden folgende Bestandteile zugemischt: 20 ppm COS, 20 ppm H<sub>2</sub>S und 15 ppm THT.

35

Der vorgelegte Katalysator wird jeweils zu 80 % vorreduziert, so dass ca. 80 % des Katalysatorbettes für die Aufnahme von THT optimiert sind, während der Rest für die Adsorption von COS und H<sub>2</sub>S zur Verfügung steht.

40

Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator liegt erneut bei 1000 l / l\*h<sup>-1</sup>; die Reaktionstemperatur bei 25°C. Der Versuch wird dann abgebrochen, wenn im Off-Gas nach Reaktor erstmalig THT mit > 1 ppm detektiert wird. Über den bis zu diesem Zeitpunkt über den Katalysator geleiteten Gasvolumenstrom wird die Adsorptionskapazität des Katalysators in g THT /

45

## 11

Liter Katalysator berechnet. In allen Fällen war zu diesem Zeitpunkt weder COS noch H<sub>2</sub>S im Abgas des Reaktors detektierbar.

Die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 15 wurden einem Methanstrom ausgesetzt, der 1.000 ppm COS enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 1000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an COS 5 ppm überschritt.

10 In Tabelle B sind die Ergebnisse der Adsorptionskapazitäten für schwefelhaltige Komponenten zusammengefaßt.

Tabelle B

Katalysator	THT-Adsorptionskapazität [g THT pro Liter Katalysator]		
	Anwendungs- beispiel 5	Anwendungs- beispiel 6	Anwendungs- beispiel 7
Beispiel 1	3,2	1,5	2,5
Beispiel 2	2,5	1,1	2,0
Beispiel 3	4,6	2,2	3,5
Beispiel 4	3,1	1,6	2,5
Beispiel 5	3,6	1,8	2,8
Beispiel 6	4,1	1,9	3,2
Beispiel 7	3,8	1,8	3,0
Beispiel 8	3,6	1,8	2,8
Beispiel 9	3,7	2,0	2,95
Beispiel 10	3,5	1,6	2,8
Beispiel 11	0,9	0,4	0,7
Beispiel 12	0,3	0,1	0,2

## Vergleichsbeispiele

35 Vergleichsbeispiel 1

Analog Anwendungsbeispiel 6 wurde kommerzielle Cu-dotierte Aktivkohle (G 32-J der Firma Süd-Chemie; mit 4,5 Gew.-% Cu; 0,25 ml/g Porenvolumen und 1000 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1-2 mm Splitt untersucht.

Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,9 g THT pro Liter Aktivkohle.

## 12

## Vergleichsbeispiel 2

Analog Anwendungsbeispiel 6 wurde kommerzielle Aktivkohle (C38/4, Artikel 2722 der Firma CarboTech, Essen) untersucht.

5

Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 6,5 g THT pro Liter Aktivkohle.

## Vergleichsbeispiel 3

10

Analog Anwendungsbeispiel 6 wurde kommerzielle Aktivkohle (Norit RB4 der Firma Norit; mit 0,13 ml/g Porenvolumen; 1292 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1-2 mm Splitt untersucht.

15 Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,5 g THT pro Liter Aktivkohle.

## Vergleichsbeispiel 4

20 Analog Anwendungsbeispiel 6 wurde kommerzielle Aktivkohle (Desorex K der Firma Lurgi; mit 0,55 ml/g Porenvolumen; 1494 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1-2 mm Splitt untersucht.

Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,6 g THT  
25 pro Liter Aktivkohle.

## Vergleichsbeispiel 5

Analog Anwendungsbeispiel 1 wurde kommerzielle Cu-dotierte Aktiv-  
30 kohle (G 32-J der Firma Süd-Chemie; mit 4,5 Gew.-% Cu; 0,25 ml/g Porenvolumen und 1000 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1-2 mm Splitt untersucht.

Die COS-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 1,1 g COS  
35 pro Liter Aktivkohle.

## Vergleichsbeispiel 6

Analog Anwendungsbeispiel 1 wurde kommerzielle Aktivkohle  
40 (Norit RB4 der Firma Norit; mit 0,13 ml/g Porenvolumen; 1292 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1-2 mm Splitt untersucht.

Die COS-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,6 g COS  
pro Liter Aktivkohle.

45

## Vergleichsbeispiel 7

Analog Anwendungsbeispiel 1 wurde kommerzielle Aktivkohle (Desorex K der Firma Lurgi; mit 0,55 ml/g Porenvolumen; 1494 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1-2 mm Splitt untersucht.

Die COS-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,55 g COS pro Liter Aktivkohle.

10

15

20

25

30

35

40

45



Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, indem man kupferhaltige Katalysatoren bei Temperaturen von (-50) bis 10 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45